

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 août 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/57133 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08L 33/12
// (C08L 33/12, 51:00)

[FR/FR]; Bourg de Mazzerolles, F-64230 Mazzerolles (FR).
VUILLEMIN, Bruno [FR/FR]; Résidence Louisiane,
Appartement 7, 2, rue Saint Exupéry, F-64140 Billere
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/00299

(22) Date de dépôt international :
26 janvier 2001 (26.01.2001)

(74) Mandataire : LUZIAU, Nelly; Atofina, Département
Propriété Industrielle, Cours Michelet- La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/01281 1 février 2000 (01.02.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAIL-
LARD, Patrice [FR/FR]; Chemin des Ecoouloirs, F-62153
Souchez (FR). HEIM, Philippe [FR/FR]; 12, rue
des Mustangs, F-64000 Pau (FR). MEUNIER, Gilles

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requises

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: IMPACT-RESISTANT COMPOSITIONS BASED ON THERMOPLASTIC METHACRYLIC (CO)POLYMER

(54) Titre : COMPOSITIONS RESISTANTES AU CHOC A BASE DE (CO)POLYMERE METHACRYLIQUE THERMOPLAS-
TIQUE

(57) Abstract: The invention concerns thermoplastic impact-resistant compositions comprising (A) a thermoplastic methacrylic polymer or copolymer (P) including for the major part methyl methacrylate units, (B) at least an impact resistance enhancing additive and at least a grafted elastomeric polymer (C) bearing thermoplastic methacrylic (co)polymer groups (P) grafted at least in pendant position on an elastomeric copolymer (C^o), said elastomeric copolymer (C^o) being obtained from (i) at least a vinylaromatic monomer (C¹), (ii) at least a monomer (C²) selected among the C₁-C₁₅ linear or branched alkyl acrylates, alkoxyalkyl acrylates wherein the alkyl group(s) have 1 to 4 carbon atoms and aralkyl acrylates wherein the alkyl group(s) has/have 1 to 15 carbon atoms and/or at least a diene monomer (C³) and (iii) optionally at least an ethylenically unsaturated monomer (C⁴) with pendant initiator function(s), said monomer(s) (C⁴) being necessary in the absence of monomer (C³), said grafted elastomeric copolymer (C) being dispersed in the matrix (A) in the form of nodules 10 to 500 nm in size capable of having a droplet, capsule-type single-inclusion and/or salami-type multiple inclusion morphology.

(57) Abrégé : Les compositions thermoplastiques résistantes au choc comprennent (A) une matrice de polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique (P) contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle, (B) au moins un additif renforçateur choc et au moins un copolymère élastomère greffé (C) portant des groupes (co)polymères méthacryliques thermoplastiques (P) greffés au moins en position pendante sur un copolymère élastomère (C^o), ce copolymère élastomère (C^o) étant obtenu à partir (i) d'au moins un monomère (C¹) vinylaromatique, (ii) d'au moins un monomère (C²) choisi parmi les acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₅, les acrylates d'alkoxyalkyle dans lesquels les groupes alkyles ont de 1 à 4 atomes de carbone et les acrylates d'aralkyle dans lesquels le(s) groupe(s) alkyle ont de 1 à 15 atomes de carbone et/ou d'au moins un monomère (C³) diénique et (iii) éventuellement d'au moins un monomère (C⁴) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendante(s), ce ou ces monomère(s) (C⁴) étant nécessaire(s) en l'absence de monomère (C³), ledit copolymère élastomère greffé (C) étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules de dimension 10 nm à 500 nm pouvant avoir une morphologie gouttelette, mono-inclusion du type capsules et/ou multi-inclusion du type salamis.

WO 01/57133 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITIONS RESISTANTES AU CHOC A BASE DE (CO)POLYMERE METHACRYLIQUE THERMOPLASTIQUE

L'invention est relative à des compositions résistantes au choc à base de polymère ou de copolymère méthacrylique thermoplastique contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle, à leurs procédés de préparation, et aux articles façonnés par extrusion, injection, compression obtenus à partir de ces compositions.

Ces articles façonnés présentent une résistance au choc améliorée ainsi que de bonnes propriétés mécaniques notamment en traction (module d'élasticité) tout en conservant un bon, voire un excellent, niveau de transparence.

Les (co)polymères méthacryliques, contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle sont des polymères thermoplastiques de plus en plus utilisés en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles (brillance, transparence très élevée avec au moins 90 % de transmission lumineuse dans le visible), leur dureté, leur aptitude au thermoformage, leur tenue au vieillissement, à la corrosion et aux agents atmosphériques et la facilité avec laquelle on peut les transformer (découpage, polissage, collage, pliage).

Ces (co)polymères thermoplastiques, du fait qu'ils sont rigides, sont susceptibles de se casser pendant les diverses phases de leur transformation ainsi que pendant leur transport et leur utilisation.

Pour améliorer la résistance au choc, on peut leur ajouter des additifs renforçateurs à base de matières élastomères.

Les résines thermoplastiques (co)polymères méthacryliques résistantes au choc sont obtenues de façon classique par mélange à chaud d'un additif renforçateur choc résultant des étapes de coagulation, déshydratation et séchage d'un latex élastomère, avec les particules de la résine thermoplastique ou polymère "dur", ce qui conduit à ce que l'on appelle un alliage.

Ces additifs renforçateurs choc sont généralement des substances polymères ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Leur indice de réfraction est ajusté pour obtenir un matériau transparent. Etant donné que c'est la phase élastomère contenue dans l'additif qui confère la résistance au choc, cet additif est ajouté à la matière thermoplastique rigide pour avoir une proportion convenable de l'élastomère.

Généralement, il faut ajouter de grandes quantités d'additifs renforçateurs choc (de l'ordre de 40 % du poids de la matière thermoplastique) pour obtenir une résistance au choc convenable. Cependant, l'amélioration de la résistance au choc est obtenue au dépens de certaines propriétés mécaniques comme le module d'élasticité.

Des compositions à base de (co)polymères méthacryliques rigides comprenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle et présentant une résistance au choc améliorée et de bonnes propriétés mécaniques, notamment en traction (module d'élasticité), tout en conservant leur transparence, sont très souhaitées en vue de leur utilisation, notamment, comme vitrage automobile.

L'invention a donc pour objet de telles compositions.

Les compositions thermoplastiques, selon l'invention, résistantes au choc comprennent (A) une matrice de polymère ou copolymère méthacrylique thermoplastique (P) contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle et (B) au moins un additif renfort choc et sont caractérisées en ce qu'elles comprennent, en outre, au moins un copolymère élastomère greffé (C) portant des groupes (co)polymères méthacryliques thermoplastiques (P) greffés au moins en position pendante sur un copolymère élastomère (C°), ce copolymère élastomère (C°) étant obtenu à partir (i) d'au moins un monomère (C¹) vinylo-aromatique, (ii) d'au moins un monomère (C²) choisi parmi les acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₅, les acrylates d'alcoxyalkyle dans lesquels les groupes alkyles ont de 1 à 4 atomes de carbone et les acrylates d'aralkyle dans lesquels le(s) groupe(s) alkyle ont de 1 à 15 atomes de carbone et/ou d'au moins un monomère (C³) diénique et (iii) éventuellement, d'au moins un monomère (C⁴) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendante(s), ce ou ces monomère(s) (C⁴) étant nécessaire(s) en l'absence de monomère (C³), ledit copolymère élastomère greffé (C) étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules (pouvant être appelés « particules ») de dimensions comprises entre 10 et 500 nm pouvant avoir une morphologie gouttelette, mono-inclusion du type capsules et multi-inclusion du type salamis.

Par morphologie "gouttelette", on entend des particules d'élastomère sans inclusion de polymère (P).

Par morphologie mono-inclusion du type capsules, on entend des particules d'élastomère, généralement sensiblement sphériques, contenant une seule occlusion de polymère (P).

Par morphologie multi-inclusion du type salamis, on entend des particules d'élastomère contenant plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère (P).

Le (co)polymère thermoplastique (P) constituant la matrice (A) et les groupes greffés sur le copolymère élastomère (C°) comprend, en poids, de 51 à 100 %, de préférence 80 à 99 % de motifs méthacrylate de méthyle et 0 à 49 %, de préférence 1 à 20 % de motifs

comonomère(s) à insaturation éthylénique copolymérisable(s) avec le méthacrylate de méthyle.

Les gouttelettes, les mono-inclusions et les multi-inclusions servent à absorber l'énergie mécanique transmise lors du choc.

5 Les monomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle sont notamment choisis notamment parmi les monomères acryliques, méthacryliques, vinylaromatiques.

Comme monomères acryliques, on peut citer l'acide acrylique, les acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone (comme l'acrylate de n-butyle, d'éthyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle), les acrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle, dans
10 lesquels les groupes alkyles ont de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, l'acrylonitrile.

Comme comonomères méthacryliques, on peut citer l'acide méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 2 à 8 atomes de carbone (comme le méthacrylate d'éthyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire), le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle a
15 de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme monomères vinylaromatiques, on peut citer le styrène, les styrènes substitués (comme l' α -méthyl-styrène, le monochlorostyrène et le tert.-butyl-styrène).

Le composant (B) peut être une substance polymère ayant une structure à plusieurs
20 couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Ces substances polymères peuvent ainsi être des particules obtenues par coagulation, par séchage par pulvérisation ou atomisation d'un latex élastomère. La fabrication de tels latex, utilisés pour le renforcement au choc de matrices thermoplastiques, est bien connue de l'homme de l'art. On sait notamment qu'en modifiant les conditions de fabrication de ces latex, on peut agir sur leur
25 morphologie et, par voie de conséquence, sur leur aptitude à améliorer la résistance au choc et sur leur aptitude à maintenir les propriétés optiques de la matrice à renforcer.

Les différentes morphologies de latex élastomère connues à ce jour pourront être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. En particulier, on pourra utiliser un latex de morphologie "mou-dur" dont la première phase (ou cœur) est élastomère
30 et dont la phase finale "dure" (ou couche externe) est un polymère thermoplastique rigide. On peut obtenir ces latex en deux étapes, par exemple, dans une première étape, par la polymérisation en émulsion, en milieu aqueux, en présence d'un amorceur engendrant des radicaux libres et d'un agent émulsifiant, d'au moins un monomère (dit "mou") devant constituer la phase élastomère, choisi par exemple parmi des monomères comme le buta-

diène, substitué ou non, et les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle et, dans une deuxième étape, par la polymérisation aussi en émulsion, en présence du polymère de la première étape, d'au moins un monomère devant constituer une phase "dure" compatible avec le polymère thermoplastique rigide (matrice) dont on veut améliorer la résistance au choc. Ce ou ces monomères (dits "durs") peuvent être choisis par exemple parmi les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, les monomères vinyliaromatiques comme le styrène et les styrènes substitués, les monomères acrylonitrile et méthacrylonitrile. La phase "dure" peut aussi être obtenue à partir d'un mélange de monomères dur(s) précédents et de comonomère(s) à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur ou les acides acrylique et méthacrylique.

Eventuellement, la polymérisation des monomères ne constituant pas la phase finale "dure" pourra être effectuée aussi en présence de monomères polyfonctionnels à insaturations éthyléniques copolymérisables avec ceux-ci, en particulier des monomères de réticulation et/ou de greffage. Le polymère constituant la phase "dure" finale peut éventuellement être formé en présence de monomère de réticulation. Comme monomères de réticulation bien connus que l'on peut utiliser, on peut citer les polyacrylates et les polyméthacrylates de polyols, tels que les diacrylates et les diméthacrylates d'alkylène glycol ; comme monomères de greffage utilisables, on peut citer les esters d'allyle, tels que l'acrylate et le méthacrylate d'allyle.

Ainsi, comme décrit au FR-A-2092389, la phase élastomère peut être préparée à partir d'un mélange comprenant en poids, au moins 50 % d'acrylate d'alkyle ou d'aralkyle dans lequel le groupe d'alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone et la partie cyclique (aryle) contient 5, 6 ou 7 atomes de carbone, 0,05 à 5,0 % d'un monomère de réticulation, 0,05 à 5,0 % de monomère de greffage, 0 à 10 % d'un monomère hydrophile (tel que amides et esters alkyliques hydroxylés d'acide méthacrylique, l'acide(méth)acrylique), le (méth)acrylonitrile, le reste étant éventuellement constitué par d'autres monomères copolymérisables à insaturation éthylénique (tel que le styrène) ; la phase thermoplastique rigide finale, polymérisée en présence de la phase élastomère, peut être obtenue à partir d'un mélange de monomères comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate d'alkyle, la phase élastomère et la phase thermoplastique présentant un degré minimal de rattachement chimique de 20 % environ.

On pourra aussi utiliser un latex de morphologie "dur-mou-dur", dont la première phase (cœur ou noyau), non élastomère, est polymérisée à partir des monomères pouvant constituer la matrice thermoplastique rigide à renforcer (A) ou la phase finale "dure"

mentionnée précédemment, dont la phase intermédiaire est élastomère, obtenue par exemple à partir des monomères dits "mous" mentionnés précédemment, et dont la phase finale est formée à partir de monomères utilisables pour la matrice thermoplastique rigide (A) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment. En particulier, convient un

5 latex tel que décrit dans le brevet US 3793402 qui est formé (1) d'un cœur non élastomère constitué par un copolymère obtenu à partir de 80 à 100 % en poids d'au moins un monomère dit "dur", comme un méthacrylate d'alkyle (alkyle en C_{1-4}), styrène, (méth)acrylonitrile éventuellement associé (0-20 % en poids) à un ou plusieurs comonomères à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}) et l'acide acrylique

10 ou méthacrylique, 0 à 10 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et 0 à 10 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment, (2) d'une couche intermédiaire élastomère, formée en présence du polymère (1), à partir de 50 à 99,9 % en poids de monomère(s) butadiène, substitué ou non et/ou acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, de 0 à 49,9 % en poids de comono-

15 mère(s) à insaturation éthylénique tels que des (méth)acrylates d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}), l'acide(méth)acrylique et le styrène, de 0 à 5,0 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et de 0,05 à 5,0 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment et (3) d'une couche externe dite "dure" ou de compatibilisation formée, en présence des polymères (1) et (2), à partir de monomères "durs" (méthacrylate d'alkyle en C_{1-4} , styrène, (méth)acrylonitrile) éventuellement associés (0 -20 % en

20 poids) à des comonomères à insaturation éthylénique comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C_{1-4}). En particulier, les différentes phases, cœur (1), couche intermédiaire (2) et couche externe (3) représentent, respectivement, en poids, 10 à 40 %, 20 à 60 % et 10 à 70 % de la masse totale du copolymère du composite tricouches ou (triphases).

25

D'autres morphologies utilisables sont celles, plus complexes, décrites par exemple dans les brevets US-A-4 052 525, EP-B-270865 et FR-A-2 446 296.

Pour résumer, on peut dire que le composant (B) peut être constitué de particules comportant au moins une couche élastomérique obtenue à partir de monomères "mous" et

30 une couche de compatibilisation avec la matrice (A), obtenue à partir de monomères "durs". De manière générale, le composant (B) se présente sous forme d'un copolymère composite multi-couches, dont les particules peuvent avoir un diamètre moyen compris entre 40 et 500 nm.

Le composant (B) renforçateur choc (aussi appelé modifiant choc), utile dans l'invention, peut aussi être constitué par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère résultant de la polymérisation de monomères comme le butadiène, substitué ou non, les (méth)acrylates d'alkyle ou d'aralkyle. Ce peut être ainsi particulière-
5 ment un copolymère biséquencé, comme le copoly (butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) ou un copolymère triséquencé comme le copoly (styrène-bloc-butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) dans lesquels la phase élastomère polybutadiène représente jusqu'à 50 % environ en poids de la masse du copolymère séquencé.

Le copolymère élastomère (C) greffé par des groupes (co)polymères méthacryliques
10 (P) est obtenu à partir d'un copolymère élastomère (C°). Ce copolymère (C°) doit comprendre des éléments apportant la propriété élastomère et être doté de fonctions permettant le greffage de ces groupes (co)polymères méthacryliques (P) en position pendante. Le copolymère (C°) est obtenu à partir de monomères (C¹), (C²) et/ou (C³) et (C⁴).

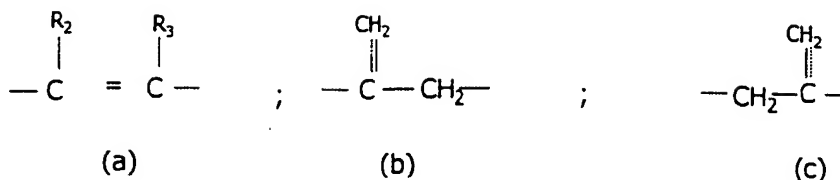
Les monomères vinylaromatiques (C¹) utiles pour la formation du copolymère
15 élastomère (C°) peuvent être choisis parmi ceux cités précédemment en tant que comonomères du méthacrylate de méthyle pour former le (co)polymère méthacrylique thermoplastique (P). On préfère le monomère styrène.

Les acrylates d'alkyle ou d'alcoxyalkyle (C²) utilisables pour le copolymère élasto-
mère (C°) peuvent être choisis parmi ceux indiqués ci-dessus comme monomères pour la
20 formation du (co)polymère méthacrylique thermoplastique (P) constituant la matrice (A) et, en particulier, les acrylates d'alkyle en C₄-C₁₀. Dans les acrylates d'aralkyle (C²), les groupes alkyles peuvent avoir 1 à 15 atomes de carbone et le groupe cyclique (aryle) peut contenir 5, 6 ou 7 atomes de carbone.

Les monomères diéniques (C³) peuvent être choisis parmi le butadiène et les buta-
25 diènes substitués tels que l'isoprène, le chloroprène et le diméthyl-2,3 -butadiène. Ce sont des monomères (C²) et (C³) qui apportent la propriété élastomère au copolymère (C°).

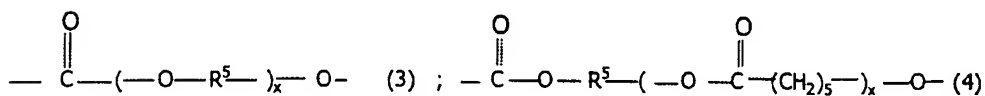
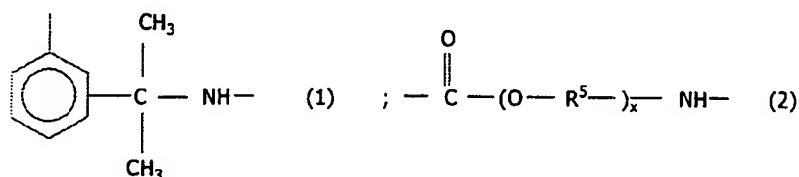
Les monomères à fonction(s) amorceur(s) pendantes(s) (C⁴) entrant dans la composition du copolymère élastomère (C°) peuvent être choisis notamment parmi les monomères à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques.

30 Comme monomères à fonction(s) amorceur(s) pendante(s) peroxydique(s), on peut par exemple citer ceux décrits dans le brevet américain US-A-5475072, en particulier ceux de formule : R¹—Q—X—R⁴ dans laquelle Q correspond à l'une des formules (a), (b) ou (c) :



dans lesquelles :

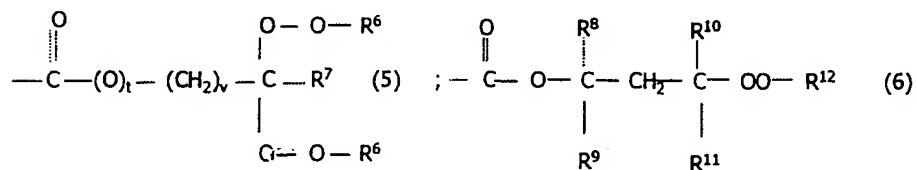
- R¹ représente H, carboxy, alcoxycarbonyle en C₂-C₁₉, aryloxcarbonyle en C₇-C₁₅, t-alkylperoxycarbonyle en C₅ - C₁₁, alkyle en C₁ - C₁₈, alcényle en C₂ - C₁₈, aryle en C₆ - C₂₀ ou R₄-X- ;
- R² représente H ou alkyle en C₁ - C₄ ;
- R³ représente H, alkyle en C₁ - C₁₈ ou alcényle en C₂ - C₁₈, à la condition que, lorsque R³ représente -CH₃, R¹ et R² ne représentent pas tous les deux H ;
- X représente une simple liaison ou un groupe divalent de formule :

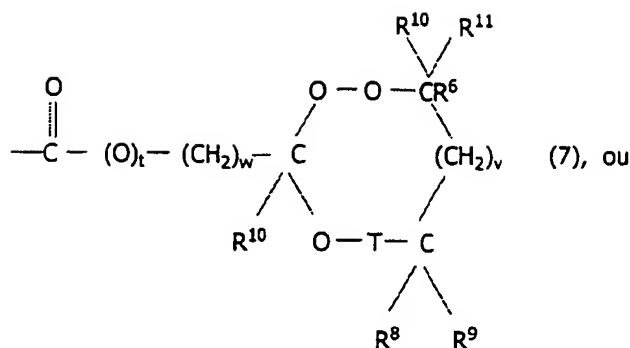


où :

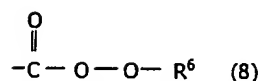
- x vaut de 0 à 10 ; et
- R⁵ représente un radical alkylène en C₂ - C₄ éventuellement substitué par au moins un radical alkyle en C₁ - C₄ ;

- R₄ représente un radical de formule :





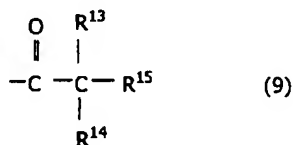
ou lorsque X a la formule (4),



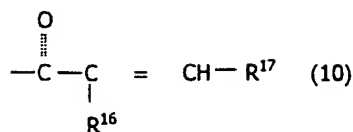
avec :

- $t = 0$ ou 1 ; $v = 0$ ou 2 ; $w = 1$ ou 2 ;
- T est une simple liaison ou oxy ;
- R^6 représente un radical t-alkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, t-aralkyle en $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ et t-alcynyle en $\text{C}_5\text{-C}_9$;
- R^7 , R^{10} et R^{11} , identiques ou différents, représentent chacun un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- R^8 et R^9 , identiques ou différents, représentent chacun un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou également dans la formule (6) et lorsque T représente une simple liaison dans la formule (7), un atome d'hydrogène ; et
- R^{12} représente un groupe t-alkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{12}$, t-aralkyle en $\text{C}_9\text{-C}_{13}$, t-alcynyle en $\text{C}_5\text{-C}_9$,

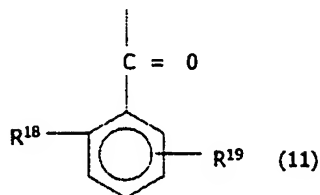
ou les structures (9), (10), (11), (12), (13) et (14) :



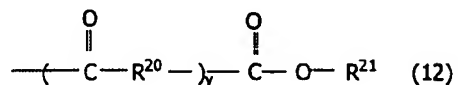
où R^{13} et R^{14} , identiques ou différents, représentent chacun H ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; R^{15} représente H, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcényle en $\text{C}_2\text{-C}_8$, aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$ ou aryloxy en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$; R^{14} et R^{15} pouvant former ensemble un radical alkylène en $\text{C}_4\text{-C}_5$;



où R^{16} et R^{17} représentent chacun un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

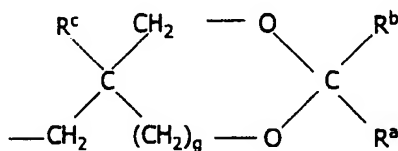


- 5 où R^{18} et R^{19} représentent chacun H, OH, F, Cl, Br, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, phényle, acyloxy en $\text{C}_2\text{-C}_8$ ou t-alkylperoxycarbonyle en $\text{C}_5\text{-C}_9$;



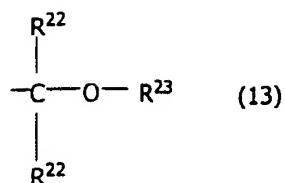
- où R^{20} représente alkylène en $\text{C}_2\text{-C}_3$ éventuellement substitué par au moins un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; 1,2-phénylène éventuellement substitué par au moins un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; carboxy, Cl, Br ou nitro ; $y = 0$ ou 1 ; et R^{21} représente alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$ éventuellement substitué par au moins un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$; t-alkylperoxy en $\text{C}_4\text{-C}_8$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$, aryloxy en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, OH, Cl, Br, -CN ; cycloalkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ substitué ou non ; hétérocyclique saturé en $\text{C}_5\text{-C}_{12}$, l'hétéroatome étant O ou N, substitué ou non, les substituants pour les cycles étant au moins un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; ou

15

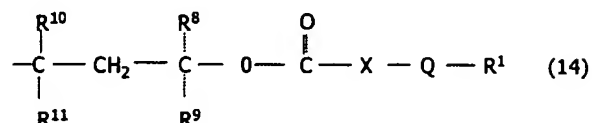


avec $g = 0$ ou 1 et R^a , R^b , R^c , identiques ou différents, représentant chacun H, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$, R^a et R^b pouvant former ensemble une chaîne alkylène en $\text{C}_4\text{-C}_{11}$ éventuellement substituée par au moins un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$ ou phényle.

10



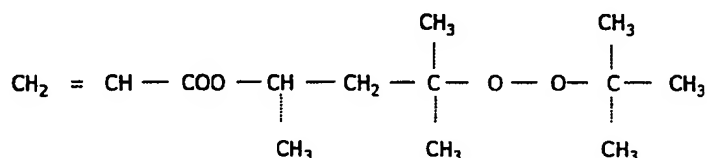
où R^{22} représente alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou les deux R^{22} forment ensemble un radical alkylène en $\text{C}_4\text{-C}_5$ et R^{23} représente les groupes définis pour R^{10} ; ou



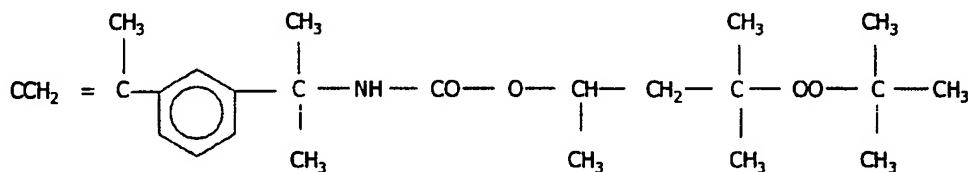
5 dans laquelle Q, R^1 , R^8 , R^9 , R^{10} et R^{11} sont tels que définis ci-dessus.

A titre d'exemples particuliers de monomères à fonctions amorceurs peroxydiques pendants, on peut citer l'acrylate de 1,3-diméthyl-3-(t-butyl peroxy)butyle, commercialisé par la société Elf Atochem North America sous la dénomination "R-240" :

10



ainsi que le monomère N-[1-{3-(1-méthyléthényl)phényl}-1méthyléthyl] carbamate de 1,3-diméthyl-3-(isobutyl- peroxy)butyle de formule :



15

appelé "R-240 TMI".

Comme déjà indiqué, le copolymère élastomère (C°) doit porter des fonctions permettant le greffage en position pendante. En particulier, les monomères à fonction(s) amorceur(s) pendante(s) (C^4), comme des monomères à fonction(s) peroxydique(s)

pendante(s), permettent un tel greffage. Le copolymère (C°) peut aussi porter des fonctions permettant le greffage dans la chaîne polymère principale. Le copolymère élastomère greffé final (C) pourra alors être greffé par des groupes (co)polymères (P) le long de la chaîne polymère principale. Les monomères butadiène et butadiènes substitués, par la présence

5 des deux doubles liaisons, permettent une fonctionnalisation à la fois le long de la chaîne polymère et en positions pendantes ; les acrylates d'alkyle permettent un greffage dans la chaîne polymère par suite de la présence d'un hydrogène labile en position α . Le (co)polymère méthacrylique (P) greffé sur le copolymère élastomère (C°) permet la compatibilisation de l'élastomère (C) et de la matrice (A).

10 Pour obtenir des compositions thermoplastiques transparentes, il est nécessaire que les indices de réfraction de la matrice thermoplastique (A) et de l'élastomère (C) soient égaux ou différents de $\Delta n \leq 0,02$.

Les compositions selon l'invention comprennent, en poids, de 50 à 85 %, de préférence 70 à 80 % de composant (A), de 6 à 40 %, de préférence 10 à 40 %, et tout particulièrement

15 lièrement de 10 à 20 % de composant (B) et de 2 à 15 %, de préférence 4 à 10 % de composant (C).

La composition en monomères à partir de laquelle est obtenu le copolymère élastomère (C°) est, notamment, la suivante, pour 100 parties en poids de la totalité de ces monomères :

- 20
- 15 à 40, de préférence 16 à 20 parties en poids de monomère(s) vinylaromatique(s) (C¹),
 - 0 à 85, de préférence 40 à 82 parties en poids de monomère(s) acrylates d'alkyle, d'alcoxyalkyle ou aralkyle (C²),
 - 0 à 60, de préférence 0 à 5 parties en poids de monomères diéniques (C³),

25

 - et de 0 à 5, de préférence 0 à 4,5 parties en poids de monomères à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendantes(s) (C⁴).

Lorsque le copolymère élastomère (C°) est préparé à partir de monomère(s) (C¹), (C²) et (C⁴), la composition en monomères à partir de laquelle est obtenu ce copolymère élastomère (C°) est, notamment, la suivante, pour 100 parties en poids de la totalité de ces

30 monomères :

- 15 à 40, de préférence 16 à 20 parties en poids de monomère(s) vinylaromatique(s) (C¹) ;
- 0 à 84, de préférence 40 à 82 parties en poids de monomère(s) acrylate(s) d'alkyle, d'alcoxyalkyle ou aralkyle (C²) ;

- et de 1 à 5, de préférence 3 à 4,5 parties en poids de monomères à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendantes (C^4).

L'élastomère (C^0) peut également comporter au moins un agent de transfert ou agent limiteur de chaîne, introduit dans une quantité allant jusqu'à 5 % en poids, notamment jusqu'à 1 % en poids, par rapport à la totalité des monomères (C^1), (C^2), (C^3) et (C^4) utilisés pour la polymérisation dudit élastomère (C^0).

Ce ou ces agents de transfert, permettant le contrôle de la masse moléculaire de l'élastomère (C^0) qui est de préférence de 50 000 à 200 000, sont choisis notamment parmi des composés connus comme les mercaptans, comme le dodécane-thiol, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, les diterpènes monoinsaturés et l'acide thioglycolique.

Le copolymère élastomère greffé (C) peut aussi être obtenu en utilisant un mélange de copolymère(s) élastomère(s) (C^0) selon l'invention, et de copolymère(s) élastomère(s) non conformes à l'invention, c'est-à-dire ne comportant pas de monomère(s) à fonction(s) permettant le greffage en position pendante.

La présente invention a également pour objet un premier procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que :

I. dans une première étape, on conduit à une température T_1 , une copolymérisation en solution en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, soluble dans le solvant et susceptible de déclencher la polymérisation à la température T_1 des monomères choisis parmi les monomères C^1 , C^2 , C^3 et C^4 pour obtenir le copolymère élastomère (C^0), les sites de greffage des monomères C^2 , C^3 et C^4 étant inertes à ladite température T_1 ;

II. dans une deuxième étape, pour obtenir le copolymère élastomère greffé (C), on conduit une polymérisation, en présence de l'élastomère (C^0) de la première étape, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère méthacrylique thermoplastique (P) de la matrice (A) et des groupes (co)polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C^0), éventuellement en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, ledit ou lesdits monomères étant introduits à l'état pur ou dissous dans un solvant, et ladite seconde étape étant conduite à une température T_2 , qui est supérieure à T_1 et à laquelle les sites de greffage des monomères (C^2), (C^3) et (C^4) sont susceptibles de déclencher la polymérisation ou de déclencher le greffage des groupes (co)polymères (P), les solvants des première et seconde étapes pouvant être identiques, et étant choisis pour que l'élastomère (C^0) qui se forme à la première étape, et le (co)polymère thermoplastique (P) qui se forme à la seconde étape, soient solubles dans ledit solvant,

III. dans une troisième étape, on récupère des granulés qui sont formés des composants (A) et (C),

IV. dans une quatrième étape, on mélange les granulés obtenus à l'étape III et le composant (B) à une température comprise entre 200 et 250°C pour obtenir des granulés
5 formés des composants (A), (B) et (C).

Le ou les solvants sont choisis notamment parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150°C, par exemple le toluène ou l'éthylène.

La polymérisation de la première étape de ce premier procédé selon l'invention peut être caractérisée en outre, par le fait qu'on la conduit :

- 10
- jusqu'à un taux de solide de 10 à 80 % en poids ;
 - éventuellement en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert ;
 - à une température T_1 de 80-110°C.

Quant à la seconde étape, elle peut en outre être caractérisée par le fait qu'on la
15 conduit à une température T_2 de 120-200°C, et en utilisant les ingrédients suivants :

- 1 à 40 % en poids de l'élastomère (C°) obtenu à la première étape, qui est dissous dans le méthacrylate de méthyle devant former le (co)polymère (P) ;
- 99 à 60 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère (P),
- 20 - le cas échéant, en présence d'une quantité allant jusqu'à 60 % de solvant,
- le cas échéant, en présence d'un agent limiteur de chaînes ou agent de transfert.

La quantité d'initiateur(s) de radicaux libres varie en fonction des monomères, de la température et du mode d'addition mais, en règle générale, la quantité d'initiateur(s) varie
25 d'environ 0,01 à 5 % en poids dans chaque stade de polymérisation sur la base du poids de la charge des monomères.

Le milieu de polymérisation à la première étape, et éventuellement à la deuxième étape, contient une quantité efficace d'au moins un initiateur connu convenable de polymérisation engendrant des radicaux libres. Les initiateurs préférés sont ceux qui sont activés
30 thermiquement, par exemple des peroxydes tels que le t-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate, peroxyde de dibenzoyl, peroxyde de tertibutyle, t-butyl peroxydiéthylacétate ou des composés azoïques comme l'azo-bis-isobutyronitrile.

A la troisième étape, on peut récupérer les granulés formés des composants (A) et (C), après passage de la masse polymérisée à la deuxième étape en extrudeuse ou dans un dévolatilisateur.

5 A la quatrième étape, on mélange les particules formées des composants (A) et (C) obtenues à la troisième étape avec le composant (B) (renfort choc), par tout moyen approprié, par exemple dans un mélangeur du type Brabender, une extrudeuse monovis ou à double vis, etc.... à des températures comprises entre 200°C et 250°C.

10 A la fin de la première étape, il est aussi possible de récupérer les particules de copolymère élastomère non greffé (C°) par précipitation ou floculation à la vapeur. Ces particules sont alors introduites dans le milieu réactionnel de la deuxième étape.

On peut ajouter à cette quatrième étape divers additifs usuels tels que des stabilisants empêchant une dégradation par oxydation par la chaleur ou par la lumière ultraviolette, des lubrifiants, colorants, pigments, charges et plastifiants.

15 La présente invention a également pour objet un deuxième procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie ci-dessus, caractérisée par le fait que :

I'. dans une première étape, on conduit une copolymérisation en émulsion dans un milieu aqueux, en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et d'au moins un agent émulsifiant, de monomères choisis parmi les monomères C¹, C², C³ et C⁴, à une température T'₁, pour obtenir une phase copolymère élastomère (C°) de premier stade, 20 les sites de greffage dudit ou desdits monomères C², C³ et C⁴ étant inertes à ladite température T'₁ ;

II'. dans une deuxième étape, on ajoute au milieu au moins un monomère choisi parmi ceux définis ci-dessus pour entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P) et on poursuit la polymérisation en émulsion à la température T'₁, en présence 25 éventuellement d'une nouvelle quantité d'un agent émulsifiant et d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres pour obtenir un (co)polymère de second stade, conduisant à l'obtention de particules bicouche, la phase élastomère (C°) représentant de 70 à 90 % en poids des particules bi-couches ;

III'. dans une troisième étape, on récupère lesdites particules bicouches ;

30 IV'. dans une quatrième étape, pour obtenir le copolymère élastomère greffé (C), on conduit une polymérisation, en présence des particules de la troisième étape et éventuellement d'un solvant et d'un initiateur engendrant des radicaux libres, du ou des mono-

mères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P) de la matrice (A) et des groupes polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C°), ladite quatrième étape étant conduite à une température T'_2 qui est supérieure à T'_1 , et à laquelle les sites de greffage du ou des monomères C^2 , C^3 et C^4 formant l'élastomère (C°) sont susceptibles de déclencher la polymérisation ;

V'. dans une cinquième étape, on récupère des granulés formés de l'élastomère (C°) et du composant (A) ;

VI'. dans une sixième étape, on mélange des granulés formés par les composants (A) et (C) avec le composant (B) à une température de 200 à 250°C pour obtenir des granulés formés des composants (A), (B) et (C).

A la deuxième étape (II'), on obtient des particules de dimensions de 110 nm à 130 nm. La présence de la couche de (co)polymère du second stade permet de faciliter la récupération de particules à l'étape III', par séchage par pulvérisation par exemple.

La proportion d'émulsifiant(s) est en règle générale inférieure à 1 % en poids, étant notamment comprise entre 0,1 et 0,6 % en poids, sur la base du poids total des monomères polymérisables chargés à chacun des stades (I') et (II').

Parmi les agents émulsifiants, on peut citer les savons usuels, les alkyl benzène-sulfonates tels que le dodécyl-benzène-sulfonate de sodium, les alkyl-phénoxy-polyéthylène-sulfonates, le lauryl-sulfate de sodium, les sels d'amines à longues chaînes et des sels d'acides carboxyliques et sulfoniques à longues chaînes, les acides à longues chaînes comme l'acide laurique et les esters de ces acides, comme le laurate de potassium.

La quantité d'initiateur(s) de radicaux libres varie en fonction des monomères, de la température et du mode d'addition mais, en règle générale, la quantité d'initiateur(s) varie d'environ 0,01 à 5 % en poids dans chaque stade de polymérisation sur la base du poids de la charge des monomères.

Le milieu de polymérisation, aux stades I' et II' contient une quantité efficace d'au moins un initiateur convenable de polymérisation engendrant des radicaux libres, qui est activé soit par la chaleur, soit par une réaction d'oxydoréduction (rédox). Les initiateurs préférés sont ceux qui sont activés thermiquement, par exemple des persulfates, comme le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$). Des exemples convenables d'initiateurs solubles dans l'huile et insolubles dans l'eau comprennent des associations telles que l'hydroperoxyde de cumène et le métabisulfite de sodium, l'hydroperoxyde de diisopropylbenzène et le formal-

déhyde-sulfoxyate de sodium, le peracétate de tertiobutyle et l'hydrosulfite de sodium, l'hydroperoxyde de cumène et le formaldéhyde-sulfoxyate de sodium.

Au stade IV', on peut utiliser des initiateurs tels que ceux cités précédemment pour le premier procédé de fabrication de la composition thermoplastique.

5 On conduit les première et seconde étapes I' et II' à une température T'_1 généralement de 80 à 110°C, et la quatrième étape à une température T'_2 généralement de 120 à 200°C.

Par ailleurs, de préférence, on conduit les première, deuxième et quatrième étapes I', II' et IV' en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert. Des
10 exemples de tels agents ont été donnés ci-dessus.

A la troisième étape III', on peut isoler le produit bicouche sous forme de particules à partir du latex le contenant, par toute technique connue de l'homme de l'art, telle que par coagulation ou par séchage par pulvérisation ou atomisation.

On conduit la polymérisation de la quatrième étape IV' en utilisant généralement
15 les ingrédients suivants :

- 1 à 40 % en poids des particules bi-couches obtenues à la troisième étape III',
- 0 à 60 % en poids de solvant, celui-ci ayant de préférence un point d'ébullition de 100 à 150°C, comme le toluène ou l'éthylbenzène ; et
- 99 à 60 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution
20 du (co)polymère thermoplastique (P) formant la matrice (A) et les groupes greffés sur l'élastomère (C°).

A la cinquième étape V', on récupère les granulés obtenus à la quatrième étape IV' comme indiqué précédemment pour l'étape III du premier procédé.

Le mélange des granulés obtenus à l'étape V', (formés par les composants (A) et
25 (C)) et des granulés de renforçateur choc (B) se fait comme indiqué précédemment, par tout moyen approprié, par exemple un mélangeur du type Brabender, une extrudeuse monovis ou à double vis, etc... à des températures variant de 200°C à 250°C.

Comme précédemment, le mélange peut comprendre des additifs usuels.

Par les premier et deuxième procédés de fabrication de la composition thermoplas-
30 tique, on obtient des granulés qui peuvent être utilisés pour fabriquer des articles façonnés par extrusion, injection, compression. Ces articles façonnés peuvent se présenter sous la forme de plaques ou de produits moulés de formes variées.

Les compositions selon l'invention sont utilisables dans différents secteurs techniques, éventuellement en association avec d'autres matières thermoplastiques. Des applications envisageables pour les compositions selon l'invention, sont par exemple, des disques optiques obtenus par injection, des vitrages pour automobiles (custodes, vitre arrière) obtenus par exemple, par formage à chaud ou injection-moulage, des protections de phares obtenues par coextrusion d'une composition selon l'invention et d'une autre matière thermoplastique telle que du polycarbonate, des films de protection déposés par coextrusion plaxage, surmoulage.

Dans les exemples, on prépare des compositions sous forme de granulés par mélange dans une extrudeuse double vis. Les composants utilisés sont les suivants :

Pour former le (co)polymère (P) constituant le Composant A et les groupes greffés du composant (C) : du méthacrylate de méthyle (MAM)

Pour le Composant B, = granulés de renfort choc tricouches ayant la composition décrite à l'exemple 2 de l'USP 3 793 402 :

un cœur formé d'un copolymère de méthacrylate de méthyle (99,8 %) et de méthacrylate d'allyle (0,2 %),

une couche intermédiaire formée de copolymère d'acrylate de butyle (79,4 %), de styrène (18,6 %) et de méthacrylate d'allyle (2 %) et

une couche externe (ou couche de compatibilisation) formée de copolymère de méthacrylate de méthyle (96 %) et d'acrylate d'éthyle (4 %),

la répartition en poids du cœur, de la couche intermédiaire et de la couche externe est, respectivement, de 30 %, 50 % et 20 %.

Les composés suivants sont utilisés, dans les exemples, pour préparer l'élastomère (C°) :

Abu = acrylate de butyle

St = styrène

Bd = butadiène

R240 TMI = N-[1-{3-(1-méthyléthényl)phényl}-1-méthyléthyl]carbamate de 1,3-diméthyl-3-(isobutyryl peroxy)butyle.

Les granulés formés des composants (A), (B) et (C) obtenus sont moulés par injection pour former des éprouvettes de 2 cm de largeur et de 15 cm de longueur (éprouvettes haltère à usages multiples selon la norme ISO 527/1A).

Les propriétés mécaniques de ces éprouvettes sont mesurées en utilisant les méthodes suivantes :

- Résistance au choc = Izod entaillé = ISO 180/1A
- Mesures en traction : ISO 527/1A pour le module de flexion

Ces mesures sont aussi réalisées sur des éprouvettes témoin préparées de la même manière mais ayant des compositions hors invention.

5 Les exemples 1 à 4 concernent la préparation d'élastomères non greffés.

Les exemples 5 à 7 concernent la préparation de granulés formés des composants élastomères greffés (C) et polymère thermoplastique (A).

Les exemples 8 à 13 concernent la préparation des compositions comprenant les composants (A), (C) et (B) (renforteur de choc).

10 Les exemples a) à f) concernent des compositions témoin.

Exemple 1 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St/PMMA.

Première étape :

15 Dans un réacteur de 20 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 7000 g d'eau
- 20,9 g d'acide laurique
- 5,13 g de soude.

20 Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 70°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 4 h 30 tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 2884 g d'acrylate de butyle,
- 591 g de styrène,
- 3,66 g de tert.-dodécylmercaptan (agent de transfert),
- 25 - 12,4 g de persulfate de potassium

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcentages de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 989 g d'eau,
- 30 - 1,1 g de soude,
- 4,4 g d'acide laurique, et
- 32,66 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

Deuxième étape :

Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 976 g d'eau,
- 5,13 g de persulfate de potassium,
- 5 - 866 g de méthacrylate de méthyle, et
- 2,93 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 6,96 g de soude dans 597,4 g d'eau.

10 Le taux de solide final obtenu est de 30,52 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 128 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 2 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St-Bd/PMMA.

Première étape :

15 Dans un réacteur de 20 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 5144 g d'eau,
- 22,8 g d'acide laurique,
- 5,6 g de NaOH

20 Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 80°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 2 h 30, tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 2996 g d'acrylate de butyle,
- 614 g de styrène,
- 25 - 190 g de butadiène,
- 13,6 g de persulfate de potassium
- 50 g d'eau

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcentages de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange
30 de :

- 912 g d'eau,
- 1,2 g de soude,
- 4,8 g d'acide laurique, et
- 9,5 g de bisulfite de potassium

- 0,3 g de soude,
- 1,2 g d'acide laurique, et
- 0,4 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

5 Deuxième étape :

Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 263 g d'eau,
- 1,45 g de persulfate de potassium,
- 10 - 244,6 g de méthacrylate de méthyle, et
- 0,8 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 1,9 g de soude dans 68 g d'eau.

15 Le taux de solide final obtenu est de 31,54 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 120 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

**Exemple 4 : Elastomère à structure bi-couche Copoly Abu-St-
R240TMI/PMMA avec 4,5 % en poids de R240TMI.**

20 Première étape :

Dans un réacteur de 5 l, muni d'une agitation mécanique centrale, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant à eau, et chauffé par l'intermédiaire d'un bain-marie, on introduit :

- 1841 g d'eau,
- 5,7 g d'acide laurique,
- 25 - 1,4 g de soude

Le contenu du réacteur est ensuite dégazé à l'azote, puis chauffé à 70°C. Une fois cette température atteinte, on introduit en l'espace de 4 h 30, tout en maintenant la température à cette valeur, un mélange de :

- 787 g d'acrylate de butyle,
- 30 - 161 g de styrène,
- 0,99 g de tert.-dodécylmercaptan,
- 45,1 g de peroxyde monomère R240 TMI,
- 797 g d'eau

On procède ensuite à une post-cuisson pour convertir les derniers pourcentages de monomères résiduels. Pour cela, on ajoute toujours à la même température, un mélange de :

- 228 g d'eau,
- 5 - 0,3 g de soude,
- 1,2 g d'acide laurique, et
- 0,4 g de persulfate de potassium

et l'on cuit pendant 1 h 30.

Deuxième étape :

- 10 Puis on polymérise une phase dure autour du cœur mou obtenu. Pour ce faire, on ajoute en l'espace de 2 heures, toujours à la température de 70°C, une préémulsion de :

- 263 g d'eau,
- 1,47 g de persulfate de potassium,
- 248,33 g de méthacrylate de méthyle, et
- 15 - 0,8 g de tert.-dodécyl mercaptan.

On obtient un latex bicouche que l'on cuit à 70°C pendant une heure après y avoir ajouté 1,9 g de soude dans 163 g d'eau.

Le taux de solide final obtenu est de 31,14 %. Le diamètre des particules finales est d'environ 112 nm (mesure effectuée au compteur Coulter).

- 20 La poudre de latex est ensuite récupérée par séchage par pulvérisation.

Exemple 5

Dans un réacteur de 20 l équipé d'un agitateur mécanique et maintenu à une température de 15°C, on introduit un mélange composé de :

- 25 - 5500 g de méthacrylate de méthyle,
- 4000 g de toluène, et
- 27,5 g de 1-dodécane thiol

- On y ajoute ensuite 500 g de l'élastomère obtenu à l'exemple 2. Après la dissolution totale de l'élastomère, le mélange est transféré dans un réacteur en inox de volume utile de
- 30 16 litres équipé d'une double enveloppe, d'un agitateur mécanique et d'un système d'évacuation et de granulation. Après le transfert, on rajoute 2,2 g de peroxyde de di-terbutyle (commercialisé par la Société Aldrich sous la dénomination "TRIGONOX B") (amorceur de polymérisation) et 5,5 g d'octadécyl-3-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxy-phényl)propionate (antioxydant) vendu sous la dénomination "IRGANOX 1076" par la Société Ciba Geigy.

On porte le mélange à 125°C avec le cycle de température suivant : 45 mn pour porter le mélange de la température ambiante à 100°C, 1 heure à 110°C, 2 heures à 120°C et 1 heure à 125°C. Le taux de conversion est de 85 %.

Ensuite, le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

Exemple 6

On opère comme à l'exemple 5, en utilisant :

- 6500 g de méthacrylate de méthyle,
- 3000 g de toluène,
- 26 g de 1-dodécane-thiol,
- 500 g d'élastomère de l'exemple 4,
- 6,5 g de "IRGANOX 1076",
- 2,6 g de "TRIGONOX B".

Le taux de conversion est de 100 %.

Le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

Exemple 7

On opère comme à l'exemple 5, en utilisant :

- 4400 g de méthacrylate de méthyle,
- 3200 g de toluène,
- 22 g de 1-dodécane-thiol,
- 160 g d'élastomère de l'exemple 1,
- 240 g de l'élastomère de l'exemple 3,
- 4,4 g de "IRGANOX 1076",
- 1,76 g de "TRIGONOX B".

Le taux de conversion est de 82,5 %.

Le produit est chauffé à 200°C et le toluène est évacué sous vide. Le polymère, débarrassé du solvant, est récupéré sous la forme de granulés.

Exemples 8 à 13

On a mélangé des granulés formés des composants (A) (polymère thermoplastique) et (C) (élastomère greffé) obtenus aux exemples 5 et 6 avec des granulés de composant (B)

indiqué précédemment dans les proportions indiquées dans le tableau 1 en utilisant une extrudeuse double vis du type Haake, la température variant de 230°C à 250°C entre la zone d'alimentation en granulés et la filière.

On obtient des joncs que l'on coupe pour obtenir des granulés.

- 5 On prépare les éprouvettes par moulage par injection des granulés obtenus en utilisant une machine d'injection Arburg, le diamètre de la vis étant de 25 mm, le volume injecté de 39 cm³ et la force de fermeture de 35 Mpa avec le profil de température variant de 240°C à 250°C et une température de moule de 50°C.

- 10 Les valeurs de module de flexion (Mpa) et de résistance au choc (kJ/m²) sont aussi indiquées au tableau 1.

Exemples (a) à (d) : témoin

- 15 On mélange dans les mêmes conditions qu'aux exemples 8 à 13, des granulés de produit Oroglas V825T[®] de la Société Atoglas Europe SAS qui sont constitués de copolymère de MAM (99 % en poids) et d'acrylate d'éthyle (1 % en poids) de masse moléculaire moyenne en poids de 90000 g/mole environ et des granulés de composant B indiqué précédemment.

- 20 Les quantités de chacun des composants et les valeurs du module de flexion (MPa) et de résistance au choc (kJ/m²) sont indiquées au tableau 2.

Exemples (e) et (f) : témoin

- 25 On forme à partir des granulés des exemples 5 et 6 respectivement, qui sont formés de composants (A) et (C), des éprouvettes par le procédé indiqué aux exemples 8 à 13, et on mesure le module de flexion et la résistance au choc.

Les résultats sont indiqués au tableau 2.

On peut noter que, comme indiqué dans les exemples témoins (a) à (d), l'ajout d'un composé renforçateur choc usuel à un polymère thermoplastique en PMMA, permet d'augmenter la résistance au choc, mais diminue le module de flexion.

- 30 On remarque qu'avec les compositions selon l'invention, l'association du polymère thermoplastique A (PMMA), du renforçateur choc (B) et de l'élastomère (C) tel que décrit dans la présente invention, permet d'obtenir un bon compromis des valeurs de résistance au choc et de module de flexion. On peut noter en particulier qu'à l'exemple 9, avec seulement 10 % de composant B et 9 % du copolymère élastomère C, on obtient des valeurs de résis-

tance au choc et de module de flexion supérieures à celles obtenues avec une composition composant A PMMA (80 %) et composant B (20 %) - exemple (c).

TABLEAU 1

EXEMPLES	COMPOSITIONS			MODULE DE FLEXION (MPA)	CHOC IZOD ENTAILLE (kJ/m ²)
	A	C	B		
8	Granulés Ex.5 PMMA 81 %	Abu/St/Bd 9 %	10 %	2780	5,5
9	Granulés Ex.5 72 %	8 %	20 %	2500	7,6
10	Granulés Ex.5 54 %	6 %	40 %	2076	10,5
11	Granulés Ex.6 PMMA 55,7 %	Abu/St/TMI 4,3 %	40 %	2097	8,7
12	Granulés Ex.6 74,3 %	5,7 %	20 %	2624	4,6
13	Granulés Ex.6 83,5 %	6,5 %	10 %	2874	3,0

TABLEAU 2 : comparatif

EXEMPLES	COMPOSITIONS			MODULE DE FLEXION (MPA)	CHOC IZOD ENTAILLE (kJ/m ²)
	A	C	B		
(a)	100 %	-	-	3450	2,2
(b)	90 %	-	10 %	2990	2,23
(c)	80 %	-	20 %	2639	3,19
(d)	60 %	-	40 %	2100	4,54
(e)	Granulés Ex.5 90 %	10 %	-	3220	2,6
(f)	Granulés Ex.6 93 %	7 %	-	3210	2,5

REVENDICATIONS

1. Composition thermoplastique résistante au choc comprenant :

(A) une matrice de (co)polymère méthacrylique thermoplastique (P) contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle et,

5 (B) au moins un additif renfort choc

caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, au moins un copolymère élastomère greffé (C) portant des groupes (co)polymères méthacryliques thermoplastiques (P) greffés au moins en position pendante sur un copolymère élastomère (C°), ce copolymère élastomère (C°) étant obtenu à partir (i) d'au moins un monomère (C¹) vinylaromatique, (ii) d'au moins
10 un monomère (C²) choisi parmi les acrylates d'alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₅, les acrylates d'alcoxyalkyle dans lesquels les groupes alkyles ont de 1 à 4 atomes de carbone et les acrylates d'aralkyle dans lesquels le(s) groupe(s) alkyle ont de 1 à 15 atomes de carbone et/ou d'au moins un monomère (C³) diénique et (iii) éventuellement d'au moins un monomère (C⁴) à insaturation éthylénique et à fonction(s) amorceur(s) pendante(s), ce ou ces
15 monomère(s) (C⁴) étant nécessaire(s) en l'absence de monomère (C³), ledit copolymère élastomère greffé (C) étant dispersé dans la matrice (A) sous forme de nodules de dimension 10 nm à 500 nm pouvant avoir une morphologie gouttelette, mono-inclusion du type capsules et/ou multi-inclusion du type salamis.

2. Composition conforme à la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle
20 comprends, en poids, de 50 à 85 %, de préférence de 70 à 80 % de composant (A), de 6 à 40 %, de préférence 10 à 40 %, tout particulièrement 10 à 20 % de composant (B) et de 2 à 15 %, de préférence 4 à 10 % de composant (C).

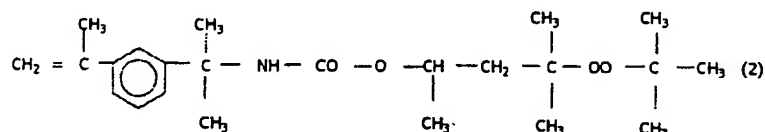
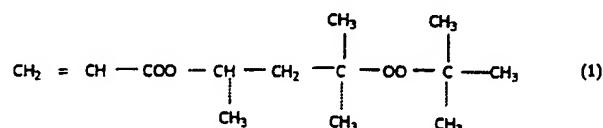
3. Composition conforme à l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le composant (A) comprend, en poids, 51 à 100 %, de préférence 80 à 99 % de motifs méthacrylate de méthyle et 0 à 49 %, de préférence 1 à 20 % en poids de motifs comonomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.
25

4. Composition conforme à la revendication 3, caractérisée en ce que les comonomères à insaturation éthylénique sont choisis parmi les monomères acryliques, méthacryliques et vinylaromatiques.

30 **5.** Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le (co)polymère thermoplastique (P) formant la matrice (A) et le (co)polymère thermoplastique (P) de greffage du copolymère élastomère (C) sont du poly(méthacrylate de méthyle) homopolymère.

6. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les monomères entrant dans la composition du copolymère élastomère (C°) sont le styrène pour (C¹), des acrylates d'alkyle en C₄-C₁₀ pour (C²), le butadiène pour (C³), des monomères à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques pour (C⁴).

5 7. Composition thermoplastique selon la revendication 6, caractérisée en ce que les monomères (C⁴) sont à fonctions amorceurs pendantes peroxydiques, choisis notamment parmi :



10 8. Composition conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composant (C°), copolymère élastomère non greffé, est formé pour 100 parties en poids de monomères C¹, C², C³ et C⁴ de :

- 15 à 40 parties en poids, de préférence 16 à 20 de C¹
- 0 à 85 parties en poids, de préférence 40 à 82 de C²
- 15 □ 0 à 60 parties en poids, de préférence 0 à 5 de C³
- 0 à 5 parties en poids, de préférence 0 à 4,5 de C⁴

9. Composition conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composant (C°) copolymère élastomère non greffé est formé pour 100 parties en poids de monomères C¹, C² et C⁴ de :

- 20 □ 15 à 40 parties en poids, de préférence 16 à 20 de C¹
- 0 à 84 parties en poids, de préférence 40 à 82 de C²
- 1 à 5 parties en poids, de préférence 3 à 4,5 de C³

25 10. Composition thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le copolymère élastomère (C°) comporte au moins un agent de transfert ou agent limiteur de chaîne, introduit dans une quantité allant jusqu'à 5 % en poids, notamment jusqu'à 1 % en poids, par rapport aux monomères C¹, C², C³, C⁴ utilisés pour la polymérisation de l'élastomère (C°).

11. Composition thermoplastique selon la revendication 10, caractérisée en ce que le ou les agents de transfert sont choisis parmi les mercaptans, les polymercaptans, les composés polyhalogénés, les monoterpènes, les diterpènes monoinsaturés et l'acide thioglycolique.

5 **12.** Compositions selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que le composant (B) est formé par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère ou un copolymère composite multicouche comprenant au moins une couche élastomère.

10 **13.** Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la séquence élastomère du copolymère séquencé est constituée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylate d'alkyle ou d'aralkyle.

15 **14.** Compositions selon la revendication 12 caractérisée en ce que la couche élastomère du copolymère composite est formée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle éventuellement de comonomères à insaturation éthylénique, de monomères de réticulation et/ou de greffage.

15. Compositions selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisées en ce que le composant élastomère (C°) est choisi dans le groupe formé par les copolymères acrylate de butyle/styrène/butadiène, les copolymères acrylate de butyle/styrène/monomère peroxydique et les copolymères styrène/butadiène.

20 **16.** Procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que :

 (I) dans une première étape, on conduit à une température T_1 , une copolymérisation en solution, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, soluble dans le solvant et susceptible de déclencher la polymérisation à la température T_1 des monomères
25 choisis parmi les monomères C^1 , C^2 , C^3 et C^4 , pour obtenir un élastomère (C°), les sites de greffage des monomères C^2 , C^3 et C^4 étant inertes à ladite température T_1 ;

 (II) dans une deuxième étape, pour obtenir le copolymère élastomère greffé (C), on conduit une polymérisation, en présence de l'élastomère (C°) de la première étape, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P)
30 de la matrice (A) et des groupes thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C°), éventuellement en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, ledit ou lesdits monomères étant introduits à l'état pur ou dissous dans un solvant, et ladite seconde étape étant conduite à la température T_2 , qui est supérieure à T_1 et à laquelle les sites de greffage du ou

des monomères C^2 , C^3 et C^4 sont susceptibles de déclencher la polymérisation, ou de déclencher le greffage des groupes (co)polymères (P),

les solvants des première et seconde étapes pouvant être identiques, et étant choisis pour que l'élastomère (C°) qui se forme à la première étape, et le (co)polymère thermoplastique (P) qui se forme à la seconde étape, soient solubles dans ledit solvant.

(III) Dans une troisième étape, on récupère des granulés formés de composants (A) et (C).

(IV) Dans une quatrième étape, on mélange les granulés obtenus à partir de l'étape III et le composant (B) à une température comprise entre 200 et 250 C° pour obtenir des granulés formés des composants (A), (B) et (C).

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en que le ou les solvants sont choisis parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150 $^\circ C$.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le solvant est le toluène ou l'éthylbenzène.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que l'on conduit la polymérisation de la première étape jusqu'à un taux de solide de 10 à 80 % en poids.

20. Procédé selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape et, éventuellement la deuxième étape, en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert.

21. Procédé selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape, et, éventuellement la deuxième étape, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres, en quantité de 0,01 à 5 % en poids sur la base du poids de la charge des monomères présents choisis parmi C^1 , C^2 , C^3 et C^4 .

22. Procédé selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisé en ce que l'on conduit la première étape à une température T_1 de 80-110 $^\circ C$, et la seconde étape à une température T_2 de 120-200 $^\circ C$.

23. Procédé selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que l'on conduit la polymérisation de la deuxième étape en utilisant les ingrédients suivants :

- 1 à 40 % en poids de l'élastomère (C°) obtenu à la première étape ; et
- 60 à 99 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P),

le cas échéant en présence d'une quantité allant jusqu'à 60 % de solvant.

24. Procédé selon l'une des revendications 16 à 23 caractérisé en ce qu'à la quatrième étape, le mélange des granulés formés des composants (A) et (C) et du composant (B) a lieu en extrudeuse à une température comprise entre 200 et 250°C.

25. Procédé de fabrication de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que :

(I') dans une première étape, on conduit une copolymérisation en émulsion, dans un milieu aqueux, en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et d'au moins un agent émulsifiant, de monomères choisis parmi les monomères C¹, C², C³ et C⁴, à une température T'₁, pour obtenir un copolymère élastomère (C°) de premier stade, les sites de greffage C², C³ et C⁴ étant inertes à ladite température T'₁ ;

(II') dans une deuxième étape, on ajoute au milieu au moins un monomère choisi parmi ceux définis pour entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P), et on poursuit la polymérisation en émulsion à T'₁, en présence d'au moins un initiateur engendrant des radicaux libres et éventuellement d'une nouvelle quantité d'un agent émulsifiant, pour obtenir un polymère de second stade, conduisant à l'obtention de particules bicouche, la phase élastomère (C°) représentant de 70 à 90 % en poids de particules bicouches.

(III') dans une troisième étape, on récupère lesdites particules ;

(IV') dans une quatrième étape, pour obtenir le copolymère élastomère greffé (C), on conduit une polymérisation en présence des particules de la troisième étape et, éventuellement, d'un solvant et d'un initiateur de radicaux libres, du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P) de la matrice (A) et des groupes (co)polymères thermoplastiques greffés sur l'élastomère (C°), ladite quatrième étape étant conduite à une température T'₂, qui est supérieure à T'₁ et à laquelle les sites de greffage du ou des monomères C², C³ et C⁴ susceptibles de déclencher la polymérisation ;

(V') dans une cinquième étape, on récupère les granulés formés du composant greffé (C) et du composant (A) ;

(VI') dans une sixième étape, on mélange des granulés formés des composants (A) et (C) avec le composant (B) à une température comprise entre 200 et 250 °C pour obtenir des granulés formés des composants (A), (B) et (C).

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'à l'étape II', on obtient des particules de dimension comprise entre 110 nm et 130 nm.

27. Procédé selon l'une des revendications 25 et 26, caractérisé par le fait que la proportion d'émulsifiant est inférieure à 1 % en poids, notamment comprise entre 0,1 et 0,6 % en poids, sur la base du poids total des monomères polymérisables chargés à chacun des stades (I') et (II').

28. Procédé selon l'une des revendications 25 à 27, caractérisé par le fait que la quantité d'initiateur de radicaux libres est de 0,01 à 5 % en poids dans chacun des stades (I') et (II') et éventuellement au stade (IV') sur la base du poids de la charge des monomères.

29. Procédé selon l'une des revendications 25 à 28, caractérisé par le fait que l'on conduit les première et deuxième étapes à une température T'_1 de 80 à 110°C, la quatrième étape à une température T'_2 de 120 à 200 °C.

30. Procédé selon l'une des revendications 25 à 29, caractérisé par le fait que l'on conduit les première, deuxième et quatrième étapes en présence d'au moins un agent limiteur de chaîne ou agent de transfert.

31. Procédé selon l'une des revendications 25 à 30, caractérisé par le fait que le solvant de la quatrième étape est choisi parmi ceux ayant un point d'ébullition de 100 à 150°C, comme le toluène ou l'éthylbenzène.

32. Procédé selon l'une des revendications 25 à 31 caractérisé par le fait que l'on conduit la polymérisation de la quatrième étape en utilisant les ingrédients suivants :

- 1 à 40 % en poids des particules bicouches obtenues à la troisième étape,
- 0 à 60 % en poids de solvant ; et
- 60 à 99 % en poids du ou des monomères destinés à entrer dans la constitution du (co)polymère thermoplastique (P).

33. Procédé selon l'une des revendications 25 à 32, caractérisé en ce qu'à la sixième étape, on mélange les granulés formés des composants (A) et (C) obtenus à l'étape (V'), avec le composant (B) pour obtenir des granulés formés des composants (A), (B) et (C).

34. Tout article façonné obtenu par moulage notamment par injection, extrusion ou compression au moyen de la composition thermoplastique telle que définie à l'une des revendications 1 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L33/12 //(C08L33/12,51:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LOVELL P A ET AL: "STUDIES OF RUBBER-TOUGHENED POLY(METHYL METHACRYLATE):1. PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES OF BLEND OF POLY(METHYL METHACRYLATE) WITH MULTIPLE-LAYER TOUGHENING PARTICLES" POLYMER,GB,JORDAN HILL, OXFORD, vol. 34, no. 1, 1993, pages 61-69, XP000390974 ISSN: 0032-3861 the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No
PCT/FR 01/00299

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L33/12 //(C08L33/12,51:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>LOVELL P A ET AL: "STUDIES OF RUBBER-TOUGHENED POLY(METHYL METHACRYLATE):1. PREPARATION AND THERMAL PROPERTIES OF BLEND OF POLY(METHYL METHACRYLATE) WITH MULTIPLE-LAYER TOUGHENING PARTICLES"</p> <p>POLYMER,GB,JORDAN HILL, OXFORD, vol. 34, no. 1, 1993, pages 61-69, XP000390974</p> <p>ISSN: 0032-3861</p> <p>le document en entier -----</p>	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 juin 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schueler, D